

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-074612

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

---

(51)Int.Cl. H01F 1/34  
C01G 49/00  
C04B 35/38

---

(21)Application number : 08-248552 (71)Applicant : TOKIN CORP

(22)Date of filing : 30.08.1996 (72)Inventor : FUJIMURA YOSHIKAZU  
MURAI KENICHI

---

## (54) HIGH-PERMEABILITY OXIDE MAGNETIC MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxide magnetic material composed of Mn-Zn ferrite, inexpensive and having a high permeability, by using as main components a specified quantity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO and ZnO, and as sub-components a specified quantity of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

SOLUTION: 0.3-1.5wt.% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 0.05 or less wt.% (not including O) of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as sub-components are added to Mn-Zn ferrite composed of 52-53mol% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24-28mol% of MnO and 19-24mol% of ZnO. The thus obtained powder is fired at a temperature of 1150-1300° C, and an oxide magnetic material that has a uniform crystal particle size, a large average crystal particle size and a high permeability, is thereby obtained. This facilitates particle growth and unifies crystal particle size, which enables firing at low temperature and firing at a temperature lower than a temperature at which Zn is volatilized. Therefore, it is possible to eliminate characteristic variation among products even if the products has a large specific surface area and small size.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-74612

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/34			H 0 1 F 1/34	B
C 0 1 G 49/00			C 0 1 G 49/00	B
C 0 4 B 35/38			C 0 4 B 35/38	Z

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-248552	(71) 出願人	000134257 株式会社トーキン 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22) 出願日	平成8年(1996) 8月30日	(72) 発明者	藤村 美一 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内
		(72) 発明者	村井 健一 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号 株式会社トーキン内

(54) 【発明の名称】 高透磁率酸化物磁性材料

(57) 【要約】

【課題】 安価な高透磁率酸化物磁性材料を提供すること。

【解決手段】 主成分を、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が52～53mol %、 $\text{MnO}$ が24～28mol %、 $\text{ZnO}$ が19～24mol %とし、副成分として、0.3～1.5wt %の $\text{P}_2\text{O}_5$ 及び0.05wt %以下(0を含まず)の $\text{V}_2\text{O}_5$ を含有させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分として、52～53mol%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、24～28mol%のMnO、19～24mol%のZnOからなり、副成分として、0.3～1.5wt%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び0.05wt%以下(0を含まず)のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有することを特徴とする高透磁率酸化物磁性材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、高透磁率酸化物磁性材料に関する。

【0002】近年、技術革新が著しく、電子機器においても、小型化、高性能化が進んでいる。これらの電子機器に用いられるMn-Znフェライトにおいても、より高透磁率で、低損失なものが要求されている。

【0003】一般に、高い初透磁率( $\mu_i$ )を有するMn-Znフェライトの主成分は、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が52～53mol%、MnOが24～28mol%、残部ZnO付近の組成とされており、現在、市販されているものも、ほぼこの範囲である。

【0004】高 $\mu_i$ を達成するためには、上記のような組成を吟味して、最適な組成を選択することのみならず、結晶粒径を比較的大きくし、均一にすることが必要である。このためには、焼成温度を高くすることが最も有効である。

【0005】通常のMn-Znフェライトは、混合、仮焼、解砕、造粒、成形、焼成の工程を経て製造される。この中で結晶粒径を制御するためには、解砕後の粉末粒径、及び焼成条件、特に、焼成温度を適切な条件に設定することが不可欠である。解砕後の粉末粒径に関しては、光散乱法による累積50%粒径で、0.5～2.0 $\mu$ m程度、そして、焼成温度については、1300～1450℃の範囲で行われているのが通例である。

【0006】しかし、焼成温度をあまり高くしすぎると、種々の弊害が発生することが知られている。【0007】まず、第一点として、異常粒の発生が挙げられる。異常粒が発生すると、結晶粒径分布が幅広くなるのみならず、結晶粒内にボアが取り残される。又、本来、粒界層の構成成分となる微量添加物も、粒界層の切断等により、結晶粒内に取り残される。その結果、結晶粒内が不浄となり、磁壁のなめらかな移動を阻害し、 $\mu_i$ の低下、及び損失の増大を招くことになる。

【0008】第二点としては、亜鉛の揮発が挙げられる。亜鉛が揮発すると、表面層と内部層で組成差が生じ、これにより、内部応力が発生し、先と同様、 $\mu_i$ の低下、損失の増大を招くことになる。【0009】又、 $\mu_i$ の周波数特性を良好とするために

は、高周波数で支配的な渦電流損失を低減することが必要である。そのため、高抵抗の粒界層を形成するSiO<sub>2</sub>、CaO等の微量添加物を添加するのが一般的である。

【0010】しかしながら、SiO<sub>2</sub>は、異常粒の発生を促進する因子であることより、高抵抗化と組織制御を同時に実現不可能としている。又、CaOは、昇温過程における緻密化及び粒成長を著しく阻害するため、所定の $\mu_i$ を得るために焼成温度を高くし、結晶粒径を大きくする必要があり、その結果、亜鉛の揮発を生じる焼成温度で焼成せざるを得ない。さらに、CaOは、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と反応して第三相を形成するため、粒界層に対するCaOの固溶量が低下し、粒界層の電気抵抗の低下を招いている。

【0011】又、フェライトは、含有する不純物組成にその特性が大きく依存する。さらに、高 $\mu_i$ を達成するために、不純物の少ない高純度の原料を使用する必要がある。一般に、市販されている安価な原料中には、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、PbO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の不純物が多量に含有する。特に、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、0.03wt%程度以下含有するが、これが著しい異常粒成長を引き起こし、磁気特性が劣化する。そのため、従来は、これらの安価な酸化鉄原料を用いて、高 $\mu_i$ を有するMn-Znフェライトを得ることはできなかった。従って、高価な高純度の酸化鉄原料を使用する必要があった。

【0012】【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の技術的な課題は、上記の欠点を解消し、安価で、高透磁率であるMn-Znフェライトからなる酸化物磁性材料を提供供することにある。

【0013】【課題を解決するための手段】本発明者は、種々の検討を行った結果、52～53mol%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、24～28mol%のMnO、19～24mol%のZnOからなるMn-Znフェライトに、副成分として、0.3～1.5wt%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び0.05wt%以下(0を含まず)のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有するように添加した粉末を、1150～1300℃の温度で焼成することにより、結晶粒径が均一で、その平均結晶粒径が大きく、高透磁率である酸化物磁性材料が得られることを見出した。

【0014】即ち、本発明は、主成分として、52～53mol%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、24～28mol%のMnO、19～24mol%のZnOからなり、副成分として、0.3～1.5wt%のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及び0.05wt%以下(0を含まず)のV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を含有することを特徴とする高透磁率酸化物磁性材料である。

【0015】本発明によれば、従来法より粒成長が促進され、かつ結晶粒径が均一となるため、低温での焼成が可能となり、亜鉛が揮発する温度より低温で焼成することが可能となる。よって、比表面積の大きな小型の製品

でも、優れた特性が得られ、製品間の特性ばらつきを解消でき、低コストで優れた材料を得ることが可能となる。

【0016】加えて、焼成体の組織は、従来法での組織に比べ、粒内ボア数が少なくなっている。その結果、磁壁の移動が滑らかとなり、高 $\mu_i$ 、低損失を得るのに有利となっている。又、粒界層に $V_2O_5$ 及び $P_2O_5$ が高濃度に析出することにより、粒界層の高比抵抗化が実現され、渦電流損失の低減が図れ、 $\mu_i$ の周波数特性が良好となる。

【0017】更に、従来、ある程度(0.03wt%程度以下)の $P_2O_5$ を含有しているため、著しい異常粒成長が発生し、使用することができなかった安価な原料でも、更に $P_2O_5$ を添加して、多量(0.3~1.5wt%)の $P_2O_5$ を含有させることによって使用が可能となる。

【0018】ここで、本発明における $P_2O_5$ の添加による粒成長の促進、及び粒内ボア数の減少、高比抵抗の粒界層の形成のメカニズムについては、詳細は不明であるが、本来、0.2wt%程度以下の $P_2O_5$ は、著しく粒成長を促進させ、異常粒成長を引き起こすが、さらに $P_2O_5$ を添加して0.3~1.5wt%の範囲の $P_2O_5$ を含有させることによって、 $P_2O_5$ は、1100℃以上では液相で存在することから、固相焼結より液相焼結が支配的となり、より低温で緻密化及び粒成長が完了し、異常粒成長が抑制されたものと思われる。

【0019】ここで、本発明において、主成分組成の範囲を $Fe_2O_3$ が52~53mol%、 $MnO$ が24~28mol%、 $ZnO$ が19~24mol%としたのは、 $Fe_2O_3$ が52mol%未満、 $MnO$ が28mol%を越えると、十分な $\mu_i$ が得られず、 $Fe_2O_3$ が53mol%を越え、 $MnO$ が24mol%未満であると、キュリー温度が低く、実用的でないためである。

【0020】又、本発明において、 $P_2O_5$ を0.3~1.5wt%としたのは、0.3wt%未満であると、異常粒成長が著しく、1.5wt%を越えると、焼成体の変形等が著しいためである。

【0021】又、 $V_2O_5$ を0.05wt%以下(0を含まず)としたのは、この範囲を越えた場合、著しく結晶粒径が不均一となり、磁気特性が劣化するからである。

【0022】亜鉛の揮発量に関しては、焼成時の焼成温度と酸素分圧の関係により決定され、焼成温度が一定であれば、酸素分圧が高いほど揮発量は少ないことが知られている。よって、酸素分圧を高くすることにより、亜鉛の揮発量を抑え、結晶粒径を大きくすることができるが、分圧を高くし過ぎると、十分な密度が得られないだけでなく、 $\mu_i$ が低くなることから、酸素分圧との関係で1300℃程度が望ましい上限の焼成温度である。

【0023】

【発明の実施の形態】酸化鉄原料を、 $MnO$ 及び $ZnO$ の原料粉末と共に、所定の組成となるように、ボールミルで混合する。得られた混合粉末を大気中で仮焼する。更に、この仮焼粉末に $P_2O_5$ 及び $V_2O_5$ を添加し、ボールミルにて粉碎する。得られた粉末にバインダーを添加し、スプレー造粒を行う。その後、所定のトロイダル形状に成形し、所定の条件で焼成する。

【0024】

10 【実施例】以下に、本発明の実施例を詳細に説明する。

【0025】(実施例1)一般に販売されている高純度の酸化鉄原料を用いて、52.5mol% $Fe_2O_3$ -25mol% $MnO$ -22.5mol% $ZnO$ の組成となるように、 $MnO$ 及び $ZnO$ の原料粉末と共に、ボールミルで混合し、この混合粉末を大気中1000℃で仮焼した。更に、この仮焼粉末に $P_2O_5$ を0.1~2.0wt%及び $V_2O_5$ を0.04wt%含有するように添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒径を1.0 $\mu m$ とした。得られた粉末にポリビニルアルコール(PVA)をバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0026】その後、2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で外径25mm、内径15mm、高さ5mmのトロイダル形状(形状A)及び外径10mm、内径6mm、高さ1mmのトロイダル形状(形状B)に成形し、1200℃の温度で1% $O_2$ -99% $N_2$ 雰囲気中2時間保持し、焼成した。

【0027】(比較例)高純度の $Fe_2O_3$ 、 $MnO$ 及び $ZnO$ 原料を用いて、ボールミルで混合し、52.5mol% $Fe_2O_3$ -25mol% $MnO$ -22.5mol% $ZnO$ の混合粉末を得た。この混合粉末を大気中1000℃で仮焼した。更に、この粉末に0.03wt%の $SiO_2$ 、0.01wt%の $CaO$ を添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒径を1.0 $\mu m$ とした。得られた粉末にPVAをバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0028】その後、2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で外径25mm、内径15mm、高さ5mmのトロイダル形状(形状A)、及び外径10mm、内径6mm、高さ1mmのトロイダル形状(形状B)に成形し、1400℃の温度で1% $O_2$ -99% $N_2$ 雰囲気中2時間保持し、焼成した。

【0029】表1に、実施例1と比較例で得られた焼成体の磁気特性、画像解析装置で切片長から求めた平均結晶粒径、及び比抵抗を示した。なお、 $\mu_i$ 、 $\tan \delta / \mu_i$ は、10kHz-室温での値を示した。

【0030】

【表1】

試料名 PaO量 (wt%)	平均結晶粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	$\mu\text{i}$ ( $\times 10^{-6}$ )	比抵抗 ( $\Omega\text{cm}$ )	実例					
				1A	1B	2A	2B	3A	3B
—	18	4000	52	5.7	5.0	17.8	19.7	25.9	22.3
				90	95	15	14	13	14
2.0	25	6500	43	41.2	40.0	35.8	30.0	12	18
				4A	4B	10000	10000	9500	10000
1.5	29	10000	29	28	22	2500	2500	9000	9000
				2A	2B	9000	9000	9000	9000
1.0	29	10000	13	25.9	22.3	14	14	13	14
				3A	3B	10000	10000	9500	9500
0.8	28	9000	15	17.8	19.7	15	14	13	14
				2A	2B	9000	9000	9000	9000
0.1	22	3000	90	5.7	5.0	17.8	19.7	25.9	22.3
				1A	1B	9000	9000	9000	9000

【0031】表1より、比較例（試料名10A、10B）と比べ、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 量が0.3～1.5wt%の範囲の本発明（試料名2A、2B、3A、3B、4A、4B）で優れた磁気特性を示していることがわかる。つまり、比抵抗が高く、損失係数である $\tan\delta/\mu\text{i}$ 及び $\mu\text{i}$ が著しく改善していることがわかる。

【0032】又、比較例では、比表面積の大きいB形状で磁気特性が劣化しているが、本発明では、比表面積の大小（試料の大小）によらず、優れた磁気特性を示している。

【0033】図1に、本発明（試料名3A）の試料と比較例（試料名10A）の試料の $\mu\text{i}$ の周波数特性を示す。図1より、比較例に比べ、本発明において、 $\mu\text{i}$ が高く、かつ $\mu\text{i}$ の周波数特性が高周波数まで伸びていることがわかる。

【0034】（実施例2）一般に販売されている高純度の酸化鉄原料を用いて、52.5mol% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —2

5mol%MnO—22.5mol%ZnOの組成となるように、MnO及びZnOの原料粉末と共に、ボールミルで混合し、この混合粉末を大気中1000℃で煅焼した。更に、この煅焼粉末に $\text{P}_2\text{O}_5$ を1.0wt%及び $\text{V}_2\text{O}_5$ を0.005～0.1wt%含有するように添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒徑を1.0 $\mu\text{m}$ とした。得られた粉末にPVAをバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0035】その後、この造粒粉末を実施例1と同様にして、成形、焼成した。

【0036】表2に、実施例2で得られた焼成体の磁気特性、画像解析装置で切片長から求めた平均結晶粒徑、及び比抵抗を示した。また、比較例の値も併せて示した。なお、 $\mu\text{i}$ 、 $\tan\delta/\mu\text{i}$ は、10kHz—室温での値を示した。

【0037】

【表2】

試料名		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 量 (wt%)	平均結晶粒徑 (μm)	μi	tanδ/μi (×10 <sup>-8</sup> )	比抵抗 (Ωcm)
実施例2	11A	0.005	27	9000	13	15.7
	11B			9500	14	15.0
	12A	0.01	28	9000	15	17.5
	12B			9000	14	19.6
	13A	0.03	29	10000	13	23.6
	13B			9500	14	21.8
	14A	0.05	29	10000	12	30.5
	14B			10000	13	30.1
	15A	0.1	27	6500	43	38.2
	15B			5500	45	39.0
比較例	10A	—	18	8000	38	12.3
	10B			4000	52	11.8

【0038】表2より、比較例（試料名10A、10B）と比べ、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>量が0.05wt%以下の範囲の本発明（試料名11A、11B、12A、12B、13A、13B、14A、14B）で優れた磁気特性を示していることがわかる。又、本発明では、比表面積の大小（試料の大小）によらず、優れた磁気特性を示している。

【0039】（実施例3）一般に販売されている高純度の酸化鉄原料を用いて、51.6～53.4mol%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、23.1～29.0mol%MnO、残部ZnOの組成となるよう、MnO及びZnOの原料粉末と共に、ボールミルで混合し、この混合粉末を大気中1000℃で仮焼した。更に、この仮焼粉末にP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を1.0wt

%、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を0.04wt%含有するように添加し、ボールミルにて80時間粉碎し、平均粉末粒径を1.0 $\mu$ mとした。得られた粉末にPVAをバインダーとして添加し、スプレー造粒を行った。

【0040】その後、この造粒粉末を実施例1と同様にして、成形、焼成した。

30 【0041】表3に、実施例3で得られた焼成体の磁気特性及び比抵抗を示す。また、比較例の値も併せて示した。なお、 $\mu$ i、 $\tan\delta/\mu$ iは、10kHz-室温での値を示した。

【0042】

【表3】

試料名	主成分組成(mol%)			$\mu$ I	$\tan \delta / \mu$ I ( $\times 10^{-3}$ )	比抵抗 ( $\Omega \text{ cm}$ )
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	ZnO			
実施例	21A	51.6	24.9	23.5	7000	15.7
	21B				7000	15.0
	22A	52.1	25.0	22.9	9000	17.5
	22B				9000	19.6
	23A	52.4	25.1	22.5	10000	23.6
	23B				9500	21.8
	24A	52.9	25.2	21.9	10000	20.5
	24B				10000	20.1
	25A	53.4	25.1	21.5	6500	16.2
	25B				5500	19.0
	26A	52.5	23.1	24.4	7500	18.7
	26B				7000	19.2
3	27A	52.4	29.0	18.6	7000	22.5
	27B				6500	21.6
比較例	10A	52.5	25.0	22.5	8000	12.3
	10B				4000	11.8

【0043】表3より、Fe、O<sub>2</sub>量が52〜53mol%、MnOが24〜28mol%、残部ZnOの範囲の本発明（試料名22A、22B、23A、23B、24A、24B）で優れた磁気特性を示していることがわかる。又、本発明では、比表面積の大小によらず、優れた磁気特性を示している。

【0044】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、安価で、高透磁率である酸化物磁性材料が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明（試料名3A）と比較例（試料名10A）の初透磁率 $\mu$  Iの周波数特性を示す図。

【符号の説明】

1 本発明（試料名3A）  
2 比較例（試料名10A）



【図1】



